

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平1-164943

⑫ Int. Cl.⁴

G 03 C 7/32
7/25
7/38

識別記号

庁内整理番号

Z-7915-2H
Z-6906-2H

⑬ 公開 平成1年(1989)5月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全60頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑮ 特 願 昭62-323213

⑯ 出 願 昭62(1987)12月21日

⑰ 発 明 者 川 岸 俊 雄 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

⑱ 発 明 者 坂 上 恵 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

下記一般式(I)で示される化合物の少なくとも一種および、下記一般式(II)または(III)で示される化合物の少なくとも一種を併せて含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(I)

A-PDI

式中、Aは誘導基環状化体と反応してPDIを放出する基を被わし、PDIはAより開裂した後さらに誘導基環状化体と反応して誘導基閉鎖を生成する基を被わす。

一般式(II)



一般式(III)



一般式(II)および(III)において、R₁がアリール基またはアルコキシ基の場合には、R₂はアリール基またはヘテロ環基を被わし、R₁がアリールオキシ基またはヘテロオキシ基の場合には、R₂はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を被わす。

Xは水酸基またはカップリング能脱基を被わす。

R₁、R₂およびXのうちの任意の基が4個の基となつて3量体以上の多量体を形成してもよい。また、Xが誘導基閉鎖またはその前駆体を被わすことはない。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、鮮明度および色再現性に優れたカラ

一写真感光材料に關するものである。

(従来の技術)

ハロゲン化銀カラー写真材料を彩色現像することにより、酸化された芳香族一級アミン系カラー現像剤とカラーとが反応してインドフェノール、インドフェニン、インドミン、プロメチン、フェノキサジン、フェナジンおよびそれに類する色素ができ、色画像が形成されることは知られている。この方式にかいては通常色再現には該色素が使われ、青、緑、および赤に選択的に感光するハロゲン化銀乳剤とそれぞれ余色関係にあるイエロー、マゼンタおよびシアンのカラーとが使用される。

また、従来より、カラーは色画像を形成するために用いられるだけでなく、写真性有用化合物を放出する目的で用いられることが知られている。例えばその一つはD.I.R.カラーであり写真作用はT.H. James 著 "The Theory of the Photo-graphic Process", 5th ed., the Macmillan Co., New York,

1977, P. 610~611, および P. 243 などに記載されている。すなわちD.I.R.カラーは輝度、彩度もしくは色再現性の改良のために用いられる。例えば最近のD.I.R.カラーとしては米国特許第4, 248, 942号、同4, 409, 223号、同4, 411, 843号および同4, 477, 563号などに記載の化合物が知られている。

一方、マゼンタ色画像形成カラーとしては従来よりピラゾロン型のカラーが用いられてきたが、最近、改良が進み例えば米国特許第4, 540, 434号、同4, 725, 067号などに記載のあるピラゾロアゾール型のカラーが用いられるようになった。

この、ピラゾロアゾール型カラーをマゼンタ色画像形成カラーに用いたとき色再現性に欠けるが前述のD.I.R.カラーを併用して用いると輝度にかいては不十分であることが判明した。

そこで、下記一般式で示される化合物とピラゾロアゾール型カラーを併せて用いることによつ

て輝度を改良する方法が特開昭62-151850に開示された。

一般式(I)

A-PDI

式中、Aは現像主誘感化体と反応してPDIを放出する基を兼ね、PDIはAより開裂した後、さらに現像主誘感化体と反応して現像抑制剤を放出する基を兼ねる。

しかしながら、前記の特開昭62-151850にその具体例が開示されているようなピラゾロアゾール型マゼンタカラーは現像主誘感化体とのカップリング反応の反応性が低く、ハロゲン化銀感光材料に導入した場合に、得られる原材の感度が低いという問題があるということがわかった。

(発明が解決しようとする問題点)

従つて、本発明の目的は輝度および色再現性を改良、かつ感度が改良されたカラー写真感光材料を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

前記の目的は、下記一般式(I)で示される化

合物の少なくとも一種および下記一般式(II)または(III)で示される化合物の少なくとも一種を併せて含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料によつて達成された。

一般式(I)

A-PDI

式中、Aは現像主誘感化体と反応してPDIを放出する基を兼ね、PDIはAより開裂した後、さらに現像主誘感化体と反応して現像抑制剤を生感する基を兼ねる。

一般式(II)



一般式(III)



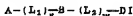
一般式(Ⅲ)および(Ⅳ)において、 R_1 がアルキル基またはアルコキシ基の場合には、 R_2 はアリール基またはヘテロ環基を兼ね、 R_3 がアリールオキシ基またはヘテロ環オキシ基の場合には、 R_2 はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を兼ねる。

Xは酸素原子またはカブリンジ酸基を兼ねる。

R_1 、 R_2 およびXのうちの任意の基が1個の基となつて多量体以上の多量体を形成してもよい。また、Xが親供触媒剤またはその前駆体を兼ねることもない。

本発明を構成する一般式(Ⅰ)の化合物は詳しくは下記一般式(Ⅱ)で表わされるものである。

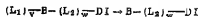
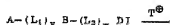
一般式(Ⅱ)



式中、Aは親供触媒化体との反応により $(L_1)_vB-(L_2)_wDI$ を調製する基を兼ね、 L_1 はAより調製した $(L_2)_wDI$ を調製する基を兼ね、Bは $A-(L_1)_v$ より調製した後、親

供触媒化体と反応して $(L_2)_wDI$ を調製する基を兼ね、 L_2 はBより調製した後DIを調製する基を兼ね、DIは親供触媒剤を兼ねる。vおよびwは0または1を兼ねる。

一般式(Ⅱ)で表わされる化合物が親供触媒DIを放出する反応過程は下記の反応式によつて表わされる。



式中、A、 L_1 、B、 L_2 、DI、vおよびwは一般式(Ⅱ)において説明したのと同じ意味を兼ね、 T^+ は親供触媒化体を兼ねる。

上記反応式において、 $B-(L_2)_wDI$ より $(L_2)_wDI$ を生産する反応が本発明の優れた効果を得る。すなわちこの反応は T^+ と $B-(L_2)_wDI$ との二次反応である。つまりその

れる。

Aが酸化還元基を兼ねるとき、詳しくは下記一般式(Ⅲ)で表わされるものである。

一般式(Ⅲ)



式中、PおよびQはそれぞれ独立に酸素原子または硫黄もしくは氮置換のイノ基を兼ね、n個のXおよびYの少なくとも1個は $-(L_1)_vB+(L_2)_wDI$ を酸換基として有するメチン基を兼ね、その他のXおよびYは硫黄もしくは氮置換のメチン基または酸素原子を兼ね、nは1でないしnの整数を兼ね(1個のX、n個のYは同じものもしくは異なるものを兼ね)、 A_1 および A_2 はかのおの酸素原子またはアルカリにより除去せられる基を兼ねる。ここでP、X、Y、Q、 A_1 および A_2 のいずれか2つの酸換基が1個基となつて連結し架状構造を形成する場合も包含される。例えば(X=Y)_nがベンゼン環、ビシリン環などを形成する場合である。

一般式(Ⅲ)において L_1 および L_2 で表わさ

反応過程はかのかの速度に依存する。したがつて T^+ が多量に発生しているところでは $B-(L_2)_wDI$ は $(L_2)_wDI$ をただちに生産する。それと対照的に T^+ が少量しか発生していないところでは $B-(L_2)_wDI$ は $(L_2)_wDI$ を遅く生産する。このような反応過程が上記反応過程と相まってDIの作用を効果的に発現する。

次に一般式(Ⅱ)で示される化合物について詳しく説明する。

一般式(Ⅱ)においてAは詳しくはカブラー誘基または酸化還元基を兼ねる。

Aがカブラー誘基を兼ねるとき公知のものを用いる。例えばイエローカブラー誘基(例えば開環ケトメチン置カブラー誘基)、マゼンタカブラー誘基(例えばマゼンタゾロン置、ピラゾロイミダゾール置、ピラゾロトリアゾール置などのカブラー誘基)、シアナカブラー誘基(例えばアミノール置、ナフトール置などのカブラー誘基)、および無色カブラー誘基(例えばインダノン置、アセトフェノン置などのカブラー誘基)があげら

れる語は本発明においては用いても用いなくてもよい。目的に応じて適宜選択される。 L_1 および L_2 で表わされる語は好ましくは以下の公知の通称語などが挙げられる。

(1) ヘミアセーテルの開裂反応を利用する語。

例えば炭素特許第4,146,346号、特開昭57-106322号、同57-106323号および同57-106324号に記載があり、下記一般式で表わされる語。ここに※印は一般式(Ⅱ)において左側に結合する位置を表わし、※※印は一般式(Ⅱ)において右側に結合する位置を表わす。



式中、Wは酸素原子または-N-基(R_1 は有機基)

置換基を表わす)を表わし、 R_1 および R_2 は水素原子または置換基を表わし、 i は1または2を表わし、 i が2のとき2つの R_1 および R_2 の



式中、※印は一般式(Ⅱ)において左側に結合する位置を表わし、※※印は一般式(Ⅱ)において右側に結合する位置を表わし、 R_1 および R_2 は水素原子、脂肪族基または芳香族基を表わす。

一般式(Ⅱ)においてBで表わされる語は詳しくはA-(L_1)より開裂した低カブラーとなる語またはA-(L_1)より開裂した低酸化還元基となる語である。カブラーとなる語としては例えばフェノール型カブラーの場合には水素原子を除いた酸素原子を除いたA-(L_1)と結合しているものである。またノービロン型カブラーの場合にはノービロキシドゾールに互変異性した型のヒドロキシル基より水素原子を除いた酸素原子を除いたA-(L_1)と結合しているものである。これらの例ではそれぞれA-(L_1)より開裂して初めてフェノール型カブラーまたはノービ

それぞれは同じでも異なるものでもよく、 R_1 、 R_2 および R_3 のいずれか2つが基とし低酸化還元基を形成する場合も包含される。 R_1 および R_2 が置換基を表わすときおよび R_3 の代表的な例は R_1 基、 R_2 CO-基、 R_3 SO₂-基、 R_1 NCO-基または R_1 N(SO₂)-基が挙げられる。
 R_{11} R_{11}

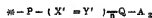
ここで R_{10} は脂肪族基、芳香族基または低酸化還元基を表わし、 R_{11} は水素原子、脂肪族基、芳香族基または低酸化還元基を表わす。

(2) 分子内求核置換反応を利用して開裂反応を起こさせる語。例えば炭素特許第4,248,762号に記載のあるライミング語。

(3) 共役系に付した電子移動反応を利用して開裂反応を起こさせる語。例えば炭素特許第4,077,323号に記載のある語もしくは下記一般式で表わされる語(炭素特許第4,076,727JA号に記載のある語)。

ラジカル型カブラーとなる。これらのラジカル型カブラーには(L_2)_W-DIを有するものである。Bが酸化還元基となる語を表わすとき、好ましくは一般式(B-1)で表わされるものである。

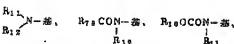
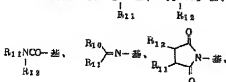
一般式(B-1)



式中、※印はA-(L_1)と結合する位置を表わし、 A_2 、P、Qおよびnは一般式(V)において説明したのと同じ意味を表わし、n個の X' および Y' の少なくとも1個は(L_2)_W-DIを置換基として有するメチン基を表わし、その他の X' および Y' は置換または無置換のメチン基または窒素原子を表わす。ここで A_2 、P、Q、 X' および Y' のいずれか2つの置換基が1個基となつて環状構造を形成する場合も包含される。

一般式(Ⅱ)においてD1は詳しくはノー芳香族置換チオラジカル基、ノー脂肪族置換チオラジカル基、ベンゾイミダゾール基、ベンゾチオラジカル基、ベンゾキサンチン基

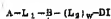
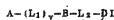
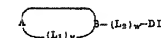
基、ベンゾトリアゾリル基、ベンゾインドゾリル基などであり、これらは置換基を有してもよい。好ましい置換基としては以下のものが挙げられる。すなわち、 R_{10} 基、 $R_{11}O-$ 基、 $R_{10}S-$ 基、 $R_{10}OCO-$ 基、 $R_{10}OSO_2-$ 基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 $R_{10}SO_2-$ 基、 $R_{11}CO-$ 基、 $R_{10}COO-$ 基、 $R_{10}SO_2N-$ 基、 $R_{11}NCO_2-$ 基、



$R_{11}NCON-$ 基、 $R_{10}SO_2O-$ 基 または



基が挙げられる。ここで R_{10}



次に、一般式 (N) で表わされる化合物の好ましい置換基について以下に述べる。

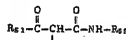
Aがカブラー残基を有する主鎖に付着を促進するのは、一般式 (N) においてAが下記一般式 (Cp-1)、(Cp-2)、(Cp-3)、(Cp-4)、(Cp-5)、(Cp-6)、(Cp-7)、(Cp-8)、(Cp-9)、(Cp-10) または (Cp-11) で表わされるカブラー残基であるとよい。これらのカブラーはカブリング速度が本発明の目的のために

および R_{12} は先に説明したものと同じであり、 R_{12} および R_{13} は R_{11} と同じものを表わす。また、脂肪族基とは炭素数1~20、好ましくは1~10の飽和もしくは不飽和、分岐もしくは直鎖、環状もしくは環状、置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素基である。芳香族基とは炭素数6~20、好ましくは6~10の置換もしくは無置換のフェニル基または置換もしくは無置換のナフチル基である。置換基とは炭素数1~10、好ましくは1~7の、炭素原子として置換原子、イオウ原子もしくは銀原子より置換される飽和もしくは不飽和の、置換もしくは無置換の置換基であり、好ましくは置換もしくは無置換の置換基である。

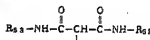
一般式 (N) において、A、 L_1 、B、 L_2 およびDIで表わされる基の任意の1つが一般式 (N) で表わされる結合手の他に結合手を持ち通称する場合も本発明は包含する。この際の結合手は置換時に切断されなくても本発明の効果を有する。このような結合の例は例えば以下のものである。

は十分に大きく好ましい。

一般式 (Cp-1)



一般式 (Cp-2)



一般式 (Cp-3)



一般式 (Cp-4)



いるものを含む。

またこれらの置換基がアリール基を含む場合、アリール基は前記R₅₅について列挙した置換基を有してもよい。

R₅₈ およびR₅₉としては脂防族炭化水素置換、アリール基及びヘテロ環置換基から選択される基を挙げることができ、あるいはこれらの一方は水素原子であつてもよく、またこれらの基に置換基を有しているものを含む。またR₅₈とR₅₉は共同して置換基ヘテロ環基を形成してもよい。

そして脂防族炭化水素置換としては飽和のもの、不飽和のもの、環状のもの、非環状のもの、分岐のもの、環状のもの、非環状のもの、好ましくはアルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、シクロペンチル)、アルケニル基(例えばアリル、オクタニル)である。アリール基としてはフェニル基、ナフチル基等があり、またヘテロ環置換基としてはピリジニル、キノリル、チエニル、

アシルアミノ基、アルキルスルファマイル基、アルキルスルホニド基、アルキルサチンイミド基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、ニトリル基、アルカル基もしくはアリール基などである。

R₆₁ はアリールカルボニル基、炭素数3〜8、好ましくは3〜5のアルカニル基、アリールカルボニル基、炭素数3〜8、好ましくは3〜5のアルカニルカルボニル基、炭素数1〜5、好ましくは1〜3のアルコキシカルボニル基もしくはアリールオキシカルボニル基、炭素数1〜5、好ましくは1〜3のアルキルホルム基、アリール基、基もしくは基のヘテロ環置換(ヘテロ原子としては酸素原子、硫黄原子、イオウ原子より選ばれ例えばトリアゾリル、イミダゾリル、フマルイミド、サチンイミド、フリル、ピリジニルもしくはベンゾトリアゾリルである)を挙げ、これらは前記R₆₀のところで述べた置換基を有してもよい。

ピペリジニル、イミダゾリルが代表的である。これら脂防族炭化水素置換、アリール基およびヘテロ環置換基に導入される置換基としてはハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシ、カルボキシ基、アミノ、置換アミノ、スルホ、アルキル、アルケニル、アリール、ヘテロ環、アルコキレ、アリールオキレ、アリールチオ、アリールアゾ、アシルアミノ、カルボモイル、エステル、アシル、アシルオキシ、スルホニアミド、スルファモイル、スルホニル、メルホリノ等の基が挙げられる。

δは1〜4の整数、αは1〜3の整数、ρは1〜3の整数を表す。

R₆₀ はアリールカルボニル基、炭素数3〜8、好ましくは3〜5のアルカニル基、アリールカルボニル基、炭素数3〜8、好ましくは3〜5のアルカニルカルボニル基、炭素数1〜5、好ましくは1〜3のアルコキシカルボニル基もしくは、アリールオキシカルボニル基を挙げ、これらは置換基を有してもよく置換基としてはアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、

上記のサグラ一環置換のうち、イエローサグラ一環置換としては、一般式(Cp-1)において、R₆₁がイブチル基または置換もしくは無置換のアリール基、R₆₂が置換もしくは無置換のアリール基を挙げ、および一般式(Cp-2)において、R₆₂およびR₆₃が置換もしくは無置換のアリール基を挙げ、場合が好ましい。

マゼンタサグラ一環置換として好ましいのは、一般式(Cp-3)におけるR₆₄がアシルアミノ基、ウレイド基およびアリールアミノ基、R₆₅が置換アリール基を挙げ、一般式(Cp-4)におけるR₆₄が、アシルアミノ基、ウレイド基およびアリールアミノ基、R₆₅が水素原子を挙げ、場合、そして、一般式(Cp-5)および(Cp-6)においてR₆₄およびR₆₅が置換もしくは分岐状のアルキル基、アルケニル基、環状アルキル基、アラルキル基、環状アルケニル基およびアルコキシ基、ウレイド基、アシルアミノ基を挙げ、場合である。

シアンサグラ一環置換として好ましいのは、一般

式(Cp-7)におけるR₅₇が、3位のアミノ基もしくはウレイド基、3位がアシルアミノ基もしくはアルカル基、そして6位が水素原子もしくは塩基原子を囲む場合と、一般式(Cp-7)におけるR₅₇が6位の水素原子、アミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基で、R₅₈が水素原子で、さらにR₅₉がフェニル基、アルカル基、アルケニル基、環状アルカル基、アラルカル基、および環状アルケニル基を囲む場合である。

無色色カブラー類として好ましいのは、一般式(Cp-10)においてR₅₇がアシルアミノ基、スルホンアミド基またはスルホアミル基を囲む場合、一般式(Cp-11)においてR₅₈およびR₅₉がアルコキシカルボニル基を囲む場合である。

また、R₅₁~R₅₆のいずれかの部分で、ピス体以上の多量体を形成していてもよく、それらの基のいずれかの部分にエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合体もしくは非染色性モノマーと

の共重合体であってもよい。

一般式(V)においてAが一般式(V)で表わされるものであるときについて好ましい範囲を以下に説明する。

PおよびQが置換または無置換のイノ基を囲むとき、好ましくはスルホカルボニルまたはアシル基で置換されたイノ基であるときである。

このときPおよびQは下記のように表わされる。

一般式(N-1)

一般式(N-2)

$\text{R}-\text{N}-\text{R}$

$\text{R}-\text{N}-\text{R}$

SO_2-G

$\text{CO}-\text{G}$

ここでR印はA1またはA2と結合する位置を囲み、R印は $-(X=Y+)$ の自由結合の一方と結合する位置を囲む。

式中、Gで囲まれる基は炭素数1~3、好ましくは1~2の直鎖または分岐、環状または環状、飽和または不飽和、置換または無置換の脂肪族基(例えばメチル、エチル、ベンジル、フェニル、イソプロピル)、炭酸基1~10

の置換または無置換の芳香族(例えばフェニル、p-メチルフェニル、n-ナフチル、p-トキシロキシフェニル)、またはヘテロ原子として置換原子、イオウ原子もしくは置換原子より選ばれる非炭素原子の置換基(例えばジビリジル、ノーフエニル、イミダゾール、3-フリル、ベンゾチエニル)が好ましい例である。

A1およびA2がアルカリにより除去せられる基(以下、ブレンカー基という)を囲むとき、好ましくはアルカル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバミル基、イミドイル基、オキサゾリル基、スルホニル基などの加水分解せられる基、炭酸特許第4,009,029号に記載の塩マイケル反応を利用した四のブレンカー基、炭酸特許第4,310,412号に記載の環状炭酸塩の炭酸発生したアニオンを分子内求核基として利用する型のブレンカー基、炭酸特許第4,674,478号、同4,933,480号もしくは同4,993,461号に記載のアニオンが共役系を介して電子移動しそれによ

り置換反応を起こさせるブレンカー基、炭酸特許第4,335,200号に記載の環状炭酸塩反応したアニオンの電子移動により置換反応を起こさせるブレンカー基または炭酸特許第4,363,464号、同4,410,418号に記載のイミドメチル基を利用したブレンカー基が挙げられる。

一般式(V)において好ましくはPが置換原子を囲み、A2が水素原子を囲むときである。

一般式(V)においてさらに好ましくは、XおよびYが、置換基として $-(L_1+qR)-(L_2+qDI)$ を有するメチン基である場合を除いて他のXおよびYが置換もしくは無置換のメチン基であるときである。

一般式(V)で表わされる基のなかで特に好ましいのは下記一般式(W)または(W')で表わされる。

一般式(W)



オクタゲセニイミド)または複素塩アミノ基(例えば α -イミダゾリルアミノ、 α -ピリジルアミノ)などが挙げられる。

上記置換基の部分構造に脂肪族基の部分があるとき、炭素数は1〜12、好ましくは1〜10であり、鎖状または環状、直鎖または分岐、飽和または不飽和、置換または無置換の脂肪族基である。

上記に列挙した置換基の部分構造に芳香族基の部分があるとき炭素数は6〜10であり、好ましくは置換または無置換のアニル基である。

一般式(Ⅱ)においてBで表わされる基は好ましくは一般式(B-1)で表わされるものである。

一般式(B-1)においてPは好ましくは酸素原子を表わし、Qは好ましくは酸素原子または下記で表わされるものである。ここに※印は(X'=Y')_nと結合する結合手を表わし、※※印はAと結合する結合手を表わす。



表わし、R、q、QおよびA₂は一般式(V)または(VI)において説明したのと同じ意味を表わす。

一般式(Ⅱ)においてDIの好ましい例は α -芳香族置換テトラゾリルケオ基(芳香族基は炭素数6〜10が好ましい)、 α -脂肪族置換テトラゾリルケオ基(脂肪族基は炭素数1〜10が好ましい)、f、s、 α -アジゾリル基およびベンゾトリアゾリル基である。これらは置換基を有してもよく置換基としては例えば一般式(V)および(VI)のRについて列挙したのから選ばれる。

一般式(Ⅱ)においてvおよびwはともR₁であるときが好ましい。

一般式(Ⅱ)においてAで表わされる基は特に好ましくはカブラ-残基である。

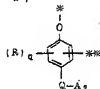
本発明においてさらに好ましい実施態様について以下に述べる。

抗癌性乳剤中に含有する化合物は一般式(Ⅱ)においてAが一般式(Cp-7)、(Cp-F)、

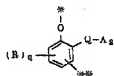
式中Gは一般式(N-1)および(N-2)において説明したのと同じ意味を表わす。

さらに、一般式(Ⅱ)においてBで表わされる基が下記一般式(B-2)または(B-3)で表わされるとき、本発明の効果において特に好ましい。

一般式(B-2)



一般式(B-3)



式中、※印はA-(L1)_vと結合する結合手を表わし、※※印は-(L1)_w-DIと結合する結合手を

または(Cp-F)で表わされるカブラ-残基であるときが好ましい例である。

一般式(Ⅱ)で表わされる化合物の化合物別中食療法は例えば以下に示す文獻等に記載されている。すなわち、特開昭60-122980号、特開昭60-75040号、同60-72379号、同60-72375号、同60-121285号、同60-75013号、同60-75013号または特開昭60-203943号等に記載されている。

次に一般式(Ⅱ)および(Ⅲ)で表わされる化合物について以下に詳しく述べる。

一般式(Ⅱ)および(Ⅲ)において、R₁はアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはヘテロ環オキシ基を表わす。R₂で表わされるアルキル基は炭素数1〜12のものが好ましく、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表わす。またR₁で表わされるアルキル基はさらに置換基を有していてもよく、好ましい置換基としてはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アリール基、ア

ルコキシ基、アリアルコキシ基、カルボキシ基、
アルキルチオカルボニル基、アリアルチオカルボ
ニル基、アルコキシカルボニル基、アリアルコキ
シカルボニル基、スルホ基、スルファモイル基、
カルボモイル基、アシルアミノ基、ジアシルアミ
ノ基、ウレイド基、ウレタン基、チオウレタン基、
スルホンアミド基、複素糖基、アリアルスルホニ
ル基、アルキルスルホニル基、アリアルチオ基、
アルキルチオ基、アルキルアミノ基、ジアルキル
アミノ基、アミノ基、N-アリアルアミノ基、
N-アルキルアミノ基、N-アシルアミノ基、
ヒドロキシ基、メルカプト基などが挙げられる。

R₁として有用なアルキル基の具体的な例とし
ては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、
n-ブチル、イソブチル、i-ブチル、n-オクチル、
n-デシル、n-ドデシル、n-テトラデシル、
n-ヘキサデシル、n-オクタデシル、
シクロヘキシル、シクロペンチル、n-フル
オロエチル、n-クロロエチル、n-シアノエチ

ル、ベンジル、n-フエニルプロピル、p-スル
ホンアミドフエニルメチル、p-スルホンアミド
フエニルエチル、n-(p-スルホンアミドフ
エニル)エチル、p-スルホンアミドフエニルプロ
ピル、p-アシルアミノフエニルメチル、p-ア
シルアミノフエニルエチル、n-(p-アシルア
ミノフエニル)エチル、p-アシルアミノフエニ
ルプロピル、メトキシメチル、メトキシエチ
ル、n-デシルオキシプロピル、n-フエノキシ
エチル、n-(2,4-ジ-1-アミノフエノキ
シ)プロピル、n-(3-ペンタシフルフェノキ
シ)プロピル、n-(3-ペンタシフルフェノキ
シ)プロピル、n-メトキシカルボニルエチル、
n-メトキシカルボニルメチル、n-(N-メチル
カルバモイル)エチル、n-アセチルドプロピル、
n-(3-(2,4-ジ-1-アミノフエニル)ブ
タンアミド)プロピル、n-フエニルウレイド
プロピル、n-メタンスルホンアミドブチル、
n-(3-オクタチルオキシ-1-オクタチルペン
ゼンスルホンアミド)プロピル、n-ヘキサデシ
ルスルホニルエチル、n-(n-ブトキシ-5-

1-オクタチルペンゼンスルホニル)プロピル、
n-ペンゼンスルホニルエチル、n-ヘキサデシル
チオエチル、n-(n-ブトキシ-5-1-ブチ
ルフエニルチオ)プロピル、ブチルアミノメチル、
n-ヒドロキシエチルなどである。R₁で表わさ
れるアルキル基で特に好ましいものは炭素数1~
10の直鎖、分岐または環状のアルキル基(メチ
ル、エチル、イソプロピル、i-ブチル、シクロ
ヘキシルなど)、フエニル置換アルキル基(n-
4-デカンアミドフエニル)プロピル、n-
1-(n-1-(n-ヒドロキシペンゼン
スルホニル)アミノ)シドデカンアミド)フエニ
ル)プロピルなどである。

R₁で表わされるアルコキシ基は限る原子に置
換したアルキル基の炭素数が1~2.5のもので、
アルキル基上にR₁で表わされるアルキル基の置
換のところで述べた置換基がさらに置換してい
てもよい。R₁で表わされるアルコキシ基の具体的
な例としてはメトキシ、エトキシ、n-プロポキ
シ、n-ブトキシ、i-ブトキシ、n-ブトキ

シ、n-アミロキシ、n-ペンチルオキシ、n-
ヘキシルオキシ、n-オクタチルオキシ、n-ドデ
シルオキシ、n-ドデシルオキシ、n-ヘキサ
n-1-デシルオキシ、n-メトキシエトキシ、n-
エトキシエトキシ、n-メトキシ-n-ブトボ
キシ、n-フエノキシエトキシ、n-(2,4-
ジ-1-アミノフエノキシ)エトキシ、n-(3-
1-ペンタシフルフェノキシ)-n-1-ブトボキシ
などである。R₁で表わされるアリアルコキシは置
換または無置換のフエノキシ基またはナフトキ
シ基を限る、フエノキシ基またはナフトキシ基の
置換基としてはR₁で表わされるアルキル基の置
換のところで述べた置換基が好ましい。R₁で表
わされるアリアルコキシ基の具体的な例としては
フエノキシ、n-クロロフエノキシ、n-メトキ
シフエノキシ、n-メトキシフエノキシ、n-エ
チルフエノキシ、n-1-ブチルフエノキシ、
n-メチルフエノキシ、n-1-オクタチルフエノ

[illegible]

アミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタン
 スルホンアミド、ヘキササカンスルホンアミド、ベン
 ゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホン
 アミド基、オクタデカンスルホンアミド、ノーマ
 ルオキシーノーマーザルペンゼンスルホンア
 ミド)、カルバミル基(例えば、N-エチルカル
 バミル、N、N-ジブチルカルバミル、N-
 (γ-オドデシルオキシエチル)カルバミル、N-
 メチル-N-オドデシルカルバミル、N-(γ-
 (3, 4-ジ-1-エト-1-アミル)エノキシ
 プロピル)カルバミル)、アザル基(例えば、
 テトラ、(2, 4-ジ-1-エト-1-アミル)エ
 ノキシ)アセチル、ベンゾイル)、スルファミ
 ル基(例えば、N-エチルスルファミル、N
 -ジブチルスルファミル、N-(γ-オドデ
 シルオキシエチル)スルファミル、N-エチル
 -N-オドデシルスルファミル、N、N-ジエチ
 ルスルファミル)、スルホニル基(例えば、メ
 チルスルホニル、オクタデカンスルホニル、ノーマ
 シル-N-オドデシルスルホニル、ベンゼンスル

ル、トルエンスルホン、ニトロキシローン（
オクタベンゼンスルホン、）、スルフィニ
ル基（例えば、オクタンスルフィニル、ドデシル
スルフィニル、フェニルスルフィニル）、アルコ
キシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、
ブチルオキシカルボニル、ドデシルカルボニル、
オクタデシルカルボニル）、アリーロキシカルボ
ニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル、
ニブチルオキシカルボニル）がある。

これらの置換基のうち特に好ましいものはアリール基、アルコキシ基、フェニル基、アミド基、スルホアルキド基、スルホ基である。R₂で表わされるアリール基としてはアニール基またはナフチル基が好しく、これらはさらに一つ以上の置換基を有していてもよい。アニール基およびナフチル基の置換基として好ましいものは、R₂で表わされるアリール基の好ましい置換基の説明と相対してのと同じである。フェニル基およびナフチル基の置換基で特に好ましいものは、ヘロゲン原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、

トロ素、アミド素、スルホンアミド素、スルホニル素、パーオキシカルボニル素、カルボキシル素、スルファミン素、ウレイド素、ウレタン素である。R₂で置換されるヘテロ環素はメーフリル素、メーチエニル素、メービリジル素、メービリジル素などである。これらのヘテロ環素はさらに一つ以上の置換基を有していてもよく、置換基として好ましいものは、R₂で置換されるアルカル素の好ましい置換基の説明で述べたものと同一である。

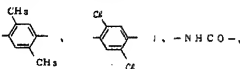
Xは水素原子、ハロゲン原子、ヨウ素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、硝酸原子、1、カルボキシ基、または酸素原子で置換する基、例外的に、アセトキシ、プロピオニルオキシ、ペンゾイルオキシ、 α 、 γ -ジメチロペンゾイルオキシ、エトキシオキシロイルオキシ、ピルロニルオキシ、ジシナモイルオキシ、フェニルオキシ、 β -シアロ β -フェニルオキシ、 β -メチンスルホニアミドフェニルオキシ、 β -メチンスルホニルフェニルオキシ、 α -ナフトール、 β -ナフトール、 α -ナフトールフェニルオキシ、ベンゾルオキシ

シカルボニルオキシ、エトキシ、3-シアノエトキシ、ベンジルオキシ、3-アミノプロポキシ、3-アミノエトキシ、3-アミノテトラゾリルオキシ、2-ベンゾチアゾリルオキシ、置換基で置換する基（例えば、ベンゼンスルホンアミド、N-エチルスルホンアミド、ベンゾチアゾリルアミド、3, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンズアミド、オクタンスルホンアミド、p-シアノフェニルアミド、N, N-ジエチルスルファミド、1-ヒドロキシ-2-メチル-3, 4-ジエチル-5-オキサゾリル、1-ベンジル-エトキシ-3-ヒドロキシニル、3-N-1, 1-ジエチル-3(2H)-オキサゾ-1, 2-ベンゾチアゾリル、3-オキサゾ-1, 3-ジヒドロ-1-ピリロニル、イミダゾリル、ピラゾリル、3, 5-ジエチル-1, 2, 4-トリアゾル-1-イル、3-置換6-プロパモ-ベンゾチアゾル-1-イル、3-メチル-1, 2, 4-トリアゾル-1-イル、ベンズイミダゾリル、イオウ置

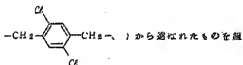
子で置換する基（例えば、フェニルチオ、3-カルボキシフェニルチオ、3-メトキシ-3-1-オクタフルフェニルチオ、4-メチルスルホニルフェニルチオ、4-オクタンスルホンアミドフェニルチオ、ベンジルチオ、3-シアノエチルチオ、1-エトキシカルボニルチアゾリルチオ、3-フェニル-2, 3, 4, 5-チアゾリルチオ、3-ベンゾチアゾリル）を含む。

R₁、R₂またはXが2個の基となつてビス体を形成する場合、R₁、R₂またはXは置換または無置換のアリレン基（例えば、メチレン、エチレン、1, 10-デカレン、

-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-、等）、置換または無置換のアリレン基（例えば、1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン、

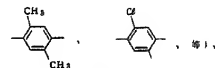


-CONH-, -O-, -OCO- およびアリレン基（例えば

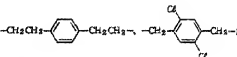


おいて成立する基を含むものである。

一般式(1)または(2)で表わされるものがエニル単量体の中にある場合のR₁、R₂またはXで表わされる基は、アリレン基（置換または無置換のアリレン基で、例えば、メチレン、エチレン、1, 10-デカレン、-CH₂CH₂OCH₂CH₂-、フェニレン基（置換または無置換のアリレン基で、例えば、1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン、

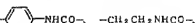
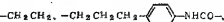


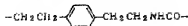
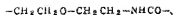
-NHCO-, -CONH-, -O-, -OCO- およびアリレン基（例えば



である。

好ましい連鎖基としては以下のものがある。





なおビニル基は一般式(Ⅱ)または(Ⅲ)であらわされるもの以外に炭素鎖をとつてもよく、好ましい置換基は水素原子、塩基原子、または炭素数1〜6位の飽和アルキル基(例えばメチル基、エチル基)を表わす。

一般式(Ⅱ)および(Ⅲ)であらわされるものを含む該共重合体は芳香族一級アミン環状高の酸化生成物とカブリングしない非芳香性エチレン単量体とを重合して作つてもよい。

芳香族一級アミン環状高の酸化生成物とカブリングしない非芳香性エチレン単量体としてはアクリル酸、クロクロアクリル酸、α-ブチルアクリル酸(例えばメタアクリル酸)およびこれらのアクリル酸類から誘導されるエステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、n-ブチルアクリルアミド、1-ブチルアクリルアミド、ジセチルアクリルアミド、メタアクリルアミド、

メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、1-ブチルアクリレート、1,3-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクタールアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、n-ブチルメタアクリレートおよびγ-ヒドロキシメタアクリレート)、メチレンジビスアクリルアミド、ビニルエステル(例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネートおよびビニルラウレート)、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、芳香族ビニル化合物(例えばスチレンおよびその誘導体、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン)、イタコン酸、シタコン酸、タロコン酸、ビニルデンクロライド、ビニルアルキルエーテル(例えばビニルエチルエーテル)、マレイン酸、偏次マレイン酸、マレイン酸エステル、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルピロリドン、およびγ-ビニルピロリドン等がある。ここで使用

する非芳香性エチレン環不飽和単量体は2種以上を一様に使用することもできる。例えばn-ブチルアクリレートとメチルアクリレート、スチレンとメタアクリル酸、メタアクリル酸とアクリルアミド、メチルアクリレートとジセチルアクリルアミド等である。

ポリマーカラーカプラー分野で周知の如く、固体水不溶性単量体カプラーと共重合させるための非芳香性エチレン環不飽和単量体は溶解される共重合体の知識の性質およびまたは化学的性質例えば溶解度、等張コロイド組成物の融点、熱安定性等が好影響を受けるように選択することが出来る。

本発明に用いられるポリマーカプラーは水可溶性のものでも、水不溶性のものでもよいが、その中でも特にポリマーカプラーラツタツタが好ましい。

一般式(Ⅱ)または(Ⅲ)であらわされる化合物のうち特に好ましいものはR₁がアルキル基でR₂がアリール基のもの、およびR₁がアリール

基でR₂がアルキル基またはアリール基のものである。さらに好ましいのはR₁がアリール基でR₂がアルキル基またはアリール基のものである。また、一般式(Ⅱ)で表わされる化合物の方が一般式(Ⅲ)で表わされる化合物より好ましい。

一般式(Ⅱ)で表わされる化合物の合成法は特開昭59-171756、同60-170777、同60-197688、同60-218687、同60-172982、特開昭60-226412等に記載されている。

一般式(Ⅲ)で表わされる化合物の合成法は米国特許3,735,067号、特開昭61-17780号に記載されている。

また、特開昭58-42045、特開昭58-55790、同58-55792、同58-55794および同58-12373号に記載されている高発色性プラスチックは、上記一般式(Ⅰ)〜(Ⅲ)の化合物のいずれにも選別される。

本発明の一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)および(Ⅲ)の

化学物は、支持体上に多少高くとも3つの異なる分
 子領域を有する多層多色高反射材、主として解
 離膜向上、色彩特性変色の目的で適用できる。多
 層反射色等々材料は、通常支持体上に誘電性乳劑
 膜、結晶性樹脂層、および非結晶性樹脂層を各1層
 なくとも一つ有する。これらの層の順序は必要に
 応じて任意に与えられる。また、本発明の化合物は、
 高反射膜または中級反射膜または任意の層に用いる
 ことができる。また好ましくは結晶性ハロゲン化銀
 乳劑膜もしくはその隣接層に用いられる。

本発明の一般式(Ⅰ)の化合物の濃度は化合物の構造などにより異なるが、好ましくは同一層もしくは隣接層に存在する銀ノモンあたり 1×10^{-7} から0.5モル、特に好ましくは 1×10^{-6} から 1×10^{-2} モルである。

本発明の一般式(Ⅰ)または(Ⅱ)の化合物の
前記置換化合物の例示などにより異なるが、好ま
しくは同一座もしくは隣接座に存在する銀/モル
あたり 1×10^{-3} から 1 モル、特に好ましくは
 1×10^{-5} から 0.5 モルである。

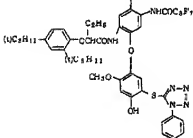
一般式(Ⅰ)の化合物と一般式(Ⅱ)または(Ⅲ)の化合物は同一層もしくは異なる層に添加して用いられる。好ましくは一般式(Ⅰ)の化合物と一般式(Ⅱ)または(Ⅲ)の化合物は同一層に添加して用いられる。

一般式(Ⅰ)の化合物と一般式(Ⅱ)または(Ⅲ)の化合物のモル比は(一般式(Ⅰ)の化合物/一般式(Ⅱ)または(Ⅲ)の化合物) = (0.01/99.99) ~ (50/50)、好ましくは(1/99) ~ (25/75)の比率で用いられる。

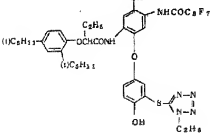
以下に、本発明の化合物の具体例を挙げるがこれらに限定されるわけではない。

一様式(1)の化合物の例

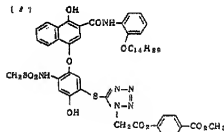
(41)



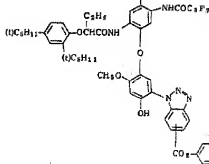
(2)

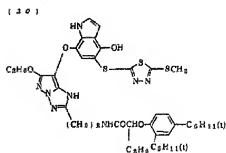
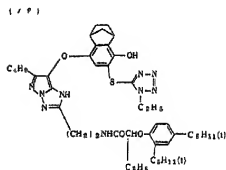
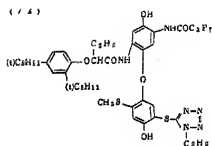
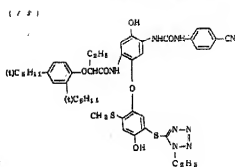
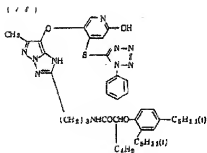
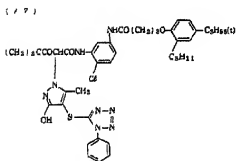
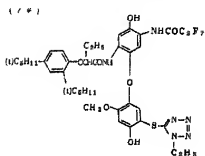
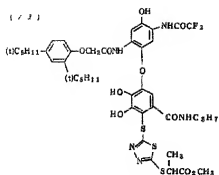


143

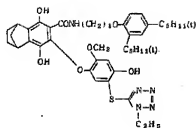


142

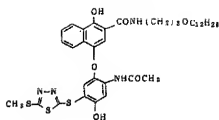




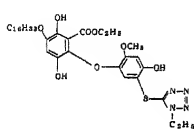
(2 1)



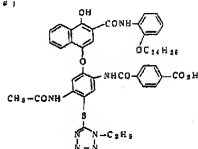
(2 2)



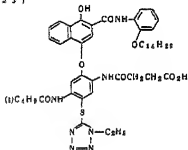
(2 3)



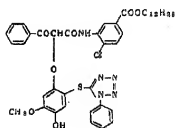
(2 4)



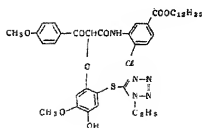
(2 5)



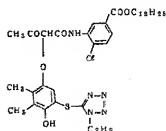
(2 6)

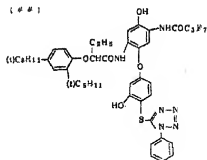
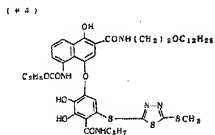
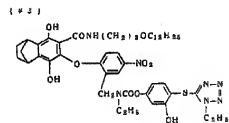
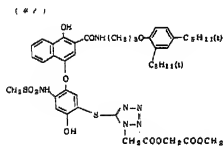
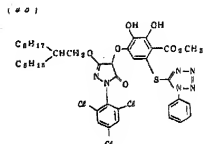
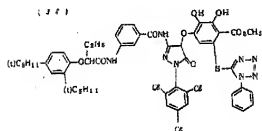
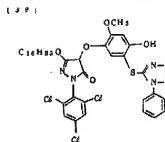
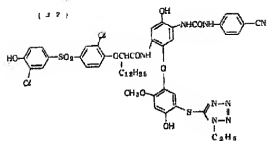


(2 7)

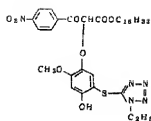


(2 8)

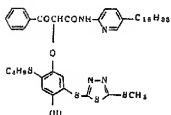




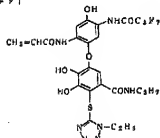
(45)



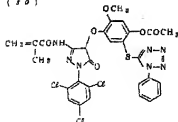
(46)



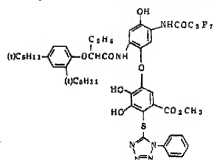
(47)



(48)

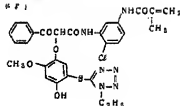


(49)

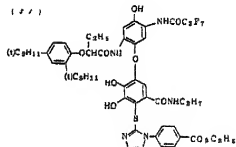


以下はポリマー化することの単体の好ましい例である。

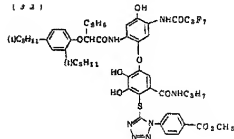
(49)

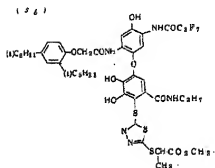
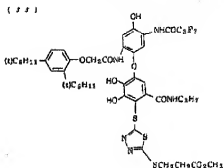
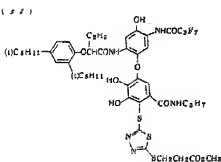
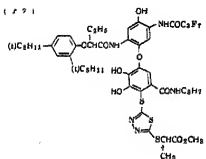
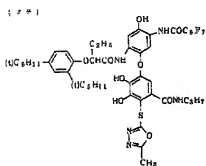
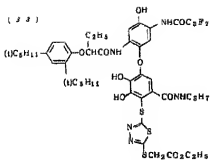


(50)

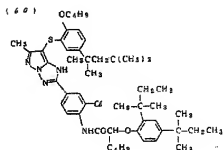
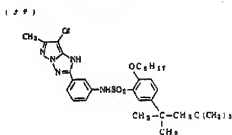


(51)

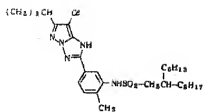




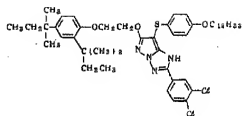
一般式 (II) の化合物例



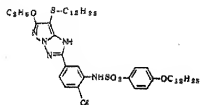
(6 7)



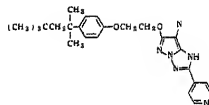
(6 8)



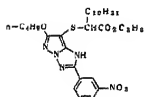
(6 9)



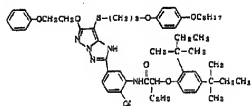
(6 9)



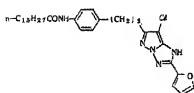
(6 9)



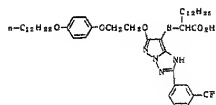
(6 9)



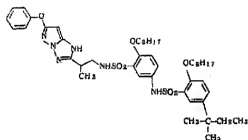
(6 9)



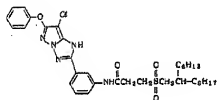
(6 9)



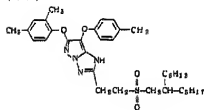
(6 9)



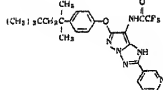
(7 0)



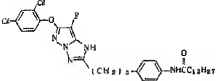
(7 3)



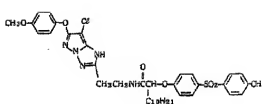
(7 4)



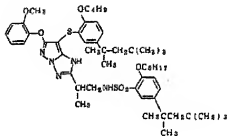
(7 5)



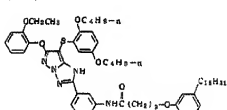
(7 1)



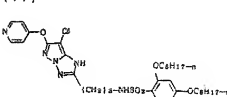
(7 2)



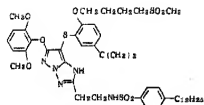
(7 6)



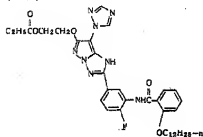
(7 7)



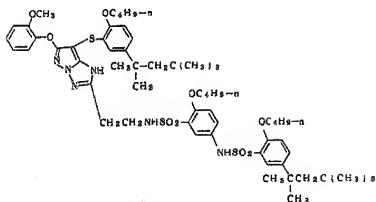
(7 8)



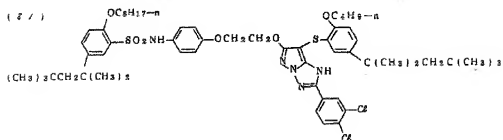
(7 9)



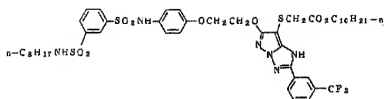
(8 0)



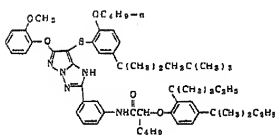
(8 1)



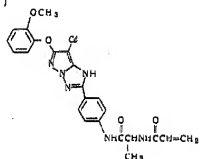
(22)



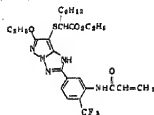
(23)



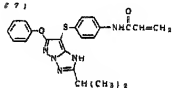
(24)



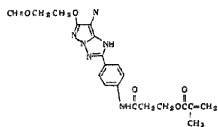
(25)



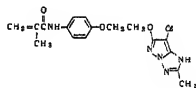
(26)



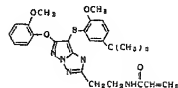
(26)



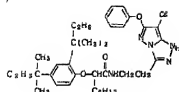
(27)



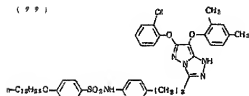
(28)



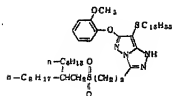
(77)



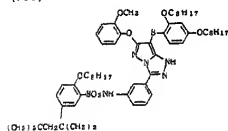
(79)



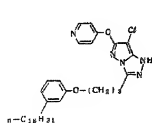
(80)



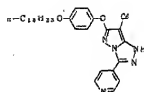
(82)



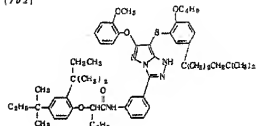
(84)



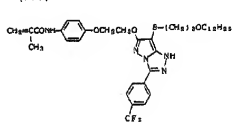
(86)



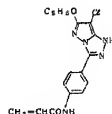
(88)



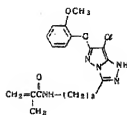
(90)



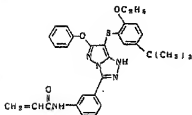
(92)



(197)



(198)



本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層に含有される好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ化銀、ヨウ化銀、もしくはヨウ化銀とヨウ化銀との混合物、もしくはヨウ化銀とヨウ化銀との混合物を含むヨウ化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約25モル%までのヨウ化銀を含むヨウ化銀である。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような無規則な結晶形を有するもの、双晶などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの混合形でもよい。

ハロゲン化銀の結晶は、約0.2ミクロン以下の微粒子でも投影面積係数が約10ミクロンに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスタロージャー (RD)、No. 17643 (1978年12月)、22~23頁、"1. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)"、および同No. 18715 (1979年1

1月)、548頁、グラフィケデモ「写真の物理と化学」、ポールモンタル社刊 (P. Glafides, *Chemie et Physique Photographique Paul Montal*, 1967)、グフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G.F. Geffin, *Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press)*, 1968)、ゼリタマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V.L. Zelikan et al., *Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press*, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。

米国特許第3,574,828号、同3,555,394号および英国特許第1,413,748号などに記載された単分散乳剤も好ましい。

また、アスペクト比が約5以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガフトン、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Guloff, *Photographic Science and Engineering*)、第14巻、248~257頁 (1970年)；米国特許第4,434,

228号、同4,414,310号、同4,433,948号、同4,438,520号および英特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。

結晶構造は一樣なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロタン銀、酸化銀などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。

また銀々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理的、化学的、および光学的処理を行ったものを使用する。このような工程で処理される添加剤はリサーチ・ディスタロージャーNo. 17643および同No. 18715に記載されており、その後述箇所を後述の表に示した。

本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記

の2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

添加剤種類	RD17643	RD18716
1 化学増感剤	23頁	649頁右欄
2 反応上昇剤		同上
3 分光増感剤、 着色増感剤	23～24頁	648頁右欄～ 649頁右欄
4 増白剤	24頁	
5 かぶり防止剤 および安定剤	24～25頁	649頁右欄～
6 光吸収剤、 フィルター兼異 相分離吸収剤	25～26頁	649頁右欄～ 550頁左欄
7 スタイン防止剤	25頁右欄	650頁左～ 右欄
8 無害無毒安定剤	25頁	
9 吸着剤	26頁	661頁左欄
10 バインダー	26頁	同上
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
12 塗布助剤、 潤滑剤、感色剤	26～27頁	同上
13 スタチック 防止剤	27頁	同上

0, 554号等に記載のものが特に好ましい。

シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4, 052, 212号、同第4, 146, 388号、同第4, 228, 233号、同第4, 299, 200号、同第2, 369, 929号、同第2, 901, 171号、同第2, 772, 162号、同第2, 835, 825号、同第3, 772, 002号、同第3, 758, 308号、同第4, 334, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 728号、欧州特許第1, 211, 865A号、米国特許第3, 446, 682号、同第4, 333, 999号、同第4, 451, 559号、同第4, 427, 767号、欧州特許第1, 611, 626A号等に記載のものが好ましい。

発色色素の不安定収束を補正するためのカラー・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャー・17643のWe-C項、米国特許第4, 163, 670号、特公昭57-39413号、米国特許

本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は後述のリサーチ・ディスクロージャー(RD) No. 17643、We-C項に記載された特許に記載されている。

イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3, 933, 501号、同第4, 022, 620号、同第4, 326, 024号、同第4, 401, 752号、特公昭55-10739号、英国特許第1, 425, 020号、同第1, 476, 760号、等に記載のものが好ましい。

マゼンタカプラーとしては5-ピラゾロン系及びピラゾアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4, 310, 619号、同第4, 351, 897号、欧州特許第73, 630号、米国特許第3, 061, 422号、同第3, 725, 067号、リサーチ・ディスクロージャー・17643(1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャー・17643(1984年6月)、特開昭60-43558号、米国特許第4, 500, 630号、同第4, 54

第4, 004, 929号、同第4, 138, 258号、英国特許第1, 146, 388号に記載のものが好ましい。

発色色素が適度な酸性性を有するカプラーとしては、米国特許第4, 386, 237号、英国特許第2, 125, 570号、欧州特許第96, 570号、西独特許(公開)第3, 234, 533号に記載のものが好ましい。

ポリマー化された色素形成カプラーの具体例は、米国特許第3, 451, 820号、同第4, 080, 211号、同第4, 367, 282号、英国特許第2, 102, 173号等に記載されている。

カップリングに伴って写真的に有用な強度を放出するカプラーもまた本発明で好ましく採用できる。現像抑制剤を放出するD1Rカプラーは、前述のRD17643、We-F項に記載された特許、特開昭57-151844号、同57-154234号、同50-124246号、米国特許第4, 248, 962号に記載されたものが好ましい。現像時に画像状に塗布剤もしくは現像促進剤を

放出するカプラーとしては、米国特許第2, 037, 140号、同第2, 131, 168号、特開昭59-157638号、同59-170849号に記載のものが好ましい。

その他、本発明の感光材料に用いることのできるカプラーとしては、米国特許第4, 130, 427号等に記載の銀系カプラー、米国特許第4, 283, 472号、同第4, 338, 393号、同第4, 310, 618号等に記載の多量塩カプラー、特開昭60-185950、特開昭62-24252等に記載のD1Rドックス化合物もしくはD1Rカプラー放出カプラー又はD1Rカプラー放出カプラーもしくはドックス、欧州特許第173, 382A号に記載の陽性後像色する色素を放出するカプラー、R. D. No 11449、同24241、特開昭61-201247号に記載の銀塩後像放出カプラー、米国特許第4, 553, 477号等に記載のリガンド放出カプラー等が挙げられる。

エチルヘキシルフェニルホスホネートなど、安息香酸エステル類(2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、3-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエートなど)、アミド類(N、N-ジエチルドデカンアミド、N、N-ジエチルラウリンアミド、N-オクタデシルピロリドンなど)、アルコール類またはフェノール類(イソステアリアルアルコール、2, 4-ジ-tert-アミルフェノールなど)、脂肪族カルボン酸エステル類(ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジオクタールゼレート、グリセロールトリブタレート、イソステアリアルラクトート、トリオクタリレートなど)、アミン誘導体(N、N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクタールアミンなど)、炭化水素類(パラフィン、ドデシルベンゼン、ジソプロピルナフテンなど)などが挙げられる。また補助剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約150℃以下の有機溶剤などが使用でき、真鍮型としては防蝕エチル、防蝕ブチル、プロピオン酸エチル、

本発明に使用するカプラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。

水中油滴分散性に用いられる高粘度増粘剤の例は米国特許第2, 322, 027号などに記載されている。

水中油滴分散法に用いられる常正の沸点が175℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、ブタジエンエステル類(ジブチルブタレート、ジシクロヘキシルブタレート、ジ-2-エチルヘキシルブタレート、デシルブタレート、ビス(2, 4-ジ-tert-アミルフェニル)ブタレート、ビス(2, 4-ジ-tert-アミルフェニル)イソブタレート、ビス(1, 1-ジエチルプロピル)ブタレートなど)、リン酸またはホスホン酸のエステル類(トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-

メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

ラテックス分散法の工程、効果および使用のラテックスの具体例は、米国特許第4, 199, 363号、西独特許出願(OLS)第2, 541, 874号および同第2, 541, 230号などに記載されている。

本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーなどを代表例として挙げることができる。

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のR. D. No 17543の28頁、および同No 18715の547頁を細から548頁左欄に記載されている。

本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のR. D. No 17643の28~29頁、および同No

18716の651左欄～右欄に記載された通常の
の方法によって現像処理することができる。

本発明の感光材料の現像処理に用いる彩色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系彩色現像液を主成分とするアルカリ性水溶液である。この彩色現像液としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、 p -フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N、N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくは硫酸エンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの化合物は目的に応じて3種以上併用することもできる。

彩色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、水酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、炭化物塩、低化物塩、ペンズイミダゾール類、ベンゾチ

ゾリ酢酸、1-ヒドロキシエチルチン-1、1-ジホスホン酸、エトリロ-N、N、N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N、N、N'、N'-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-β-(α -ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として上げることができる。

また定延処理を實施する場合は通常黑白現像を行ってから彩色現像する。この黑白現像液には、ハイドロキノンなどのジヒドロキベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-p-アミノフェノールなどのアミノフェノール類などが好ましい黑白現像液を主成分とするいは組み合わせることができる。

これらの彩色現像液及び黑白現像液のpH9～12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3ℓ以下であり、補充液中の炭化物イオン濃度を

アゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含有することが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩ヒドラジン類、フェニルセミカルバジド、トリエタノールアミン、カチコールスルホン酸類、トリエチレンジアミン(1、4-ジアザピタクロ(2,2,2)オクタン)類の如き各種緩衝剤、エチレンジリコール、ジエチレンジリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレンジリコール、糖類アセトウ木糖、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、銀系カプラー、ナトリウムボロンハイドライドのような増感助現像剤、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代用されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、エトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン三酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルミ

ン酸塩を含有することにより500m以下にすることもできる。補充量を稀薄する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の高さ、空気酸化を防止することが好ましい。また現像液中の炭化物イオンの蓄積を得る手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

彩色現像液の補充処理は通常順白処理される。順白処理は定着処理と同時に行なわれてもよいし(順白定着処理)、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、順白処理後順白定着処理する処理方法でもよい。さらに二回の連続した順白定着液で処理すること、順白定着処理の前に定着処理すること、又は順白定着処理後順白処理することとも目的に応じて任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄(II)、コバルト(II)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としてはフェリシアン化物；重クロム酸塩；鉄(II)もしくはコバルト(II)の有機塩類、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレ

ントリアミン五硫酸、シクロヘキサジアン四硫酸、メチルイミノ二硫酸、1, 3-ジアミノプロパン四硫酸、グリコールエーテルジアン四硫酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの塩基；過硫酸類；炭素酸塩；過マンガン酸塩；ニトロベンゼン類などを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四硫酸（Ⅱ）増量を始めとするアミノポリカルボン酸類（Ⅱ）増量及び過硫酸類は迅速処理と腐蝕防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸類（Ⅱ）増量は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸類（Ⅱ）増量を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常5.5~8であるが、処理の迅速化のために、さらに低いpHで処理することもできる。

漂白液、漂白定着液及びそれらの前液には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている；米国特許第3, 893, 858号、

3-94, 927号、同54-35, 727号、同55-26, 506号同58-163, 940号記載の化合物；炭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特 許第3, 893, 858号、特許第1, 290, 812号、特開昭53-95, 636号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4, 553, 834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は原材中に添加してもよい。当型用のカラー感光材料を漂白定着するとともにこれらの漂白促進剤は特に有効である。

定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ炭酸類、少量の硫化物等もあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範囲に使用できる。漂白定着液の緩衝剤としては、亜硫酸塩や重亜硫酸塩あるいはカルボニル重亜硫酸付加物が好ましい。

本発明のハロゲン化カラー写真感光材料は、

西独特許第1, 299, 812号、同2, 059, 938号、特開昭53-32, 735号、同55-57, 831号、同55-37, 418号、同53-72, 623号、同53-95, 636号、同53-95, 831号、同53-10, 4232号、同53-124, 424号、同53-141, 623号、同53-28, 426号、リサーチ・ディスクロージャー第17, 129号（1978年7月）などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140, 129号に記載のチオアゾジエン誘導体；特開昭45-8, 506号、特開昭52-20, 832号、同53-32, 735号、米国特許第3, 709, 561号に記載のチオ炭酸誘導体；西独特許第1, 127, 713号、特開昭58-15, 235号に記載の硫化物系；西独特許第968, 410号、同2, 748, 430号に記載のポリオキシエチレン化合物系；特開昭45-8838号記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-42, 434号、同49-58, 644号、同5

3-94, 927号、同54-35, 727号、同55-26, 506号同58-163, 940号記載の化合物；炭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特 許第3, 893, 858号、特許第1, 290, 812号、特開昭53-95, 636号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4, 553, 834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は原材中に添加してもよい。当型用のカラー感光材料を漂白定着するとともにこれらの漂白促進剤は特に有効である。

前記文脈に記載の多量液流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増大により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の製造において、このような問題の解決策として、特開昭51-131, 632号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8, 5

42号に記載のイソシアゾン化合物やサイアベンゾゾール類、環素化イソシアヌール酸ナトリウム等の環素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、関口特等「防菌防霉剤の化学」、衛生技術会編「炭生物の滅菌、殺菌、防菌技術」、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。

本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4-9でよい、好ましくは5-8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で適当に設定し得るが、一般には、15-45℃で20秒-10分、好ましくは25-40℃で30秒-5分の範囲が適当とされる。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8、543号、同58-14、834号、同60-220、345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

又、前記水洗処理後に、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光

材料の最終層として使用される、ホルマリンと珪酸溶剤を含有する安定液を挙げることができる。この安定液にも各種キレート剤や防霉剤を加えることもできる。

上記水洗及び/又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は廃理工程等の工程において再利用することもできる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色領域を制限してもよい。内蔵するためには、発色現像主剤の各種プレカーターを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクローチャー14,850号及び同15,159号記載のシッフ塩基型化合物、同13,924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,482号記載の金属錯体、特開昭53-135,628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要

に応じて、発色促進を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵してもよい。典型的な化合物は特開昭56-56,339号、同57-146,547号、および同58-115,438号等記載されている。

本発明における各種処理液は10℃-50℃において使用される。通常は33℃-38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理後の安定性の改良を達成することができる。また、感光材料の膨潤のため湿性特許第2,226,770号または米国特許第3,874,489号に記載のコバルト塩もしくは過酸化水素酸を用いた処理を行ってもよい。

また、本発明のハロゲン化銀感光材料は米国特許第4,500,626号、特開昭60-133449号、同59-218443号、同61-238066号、欧州特許219,669A2号などに記載されている熱現像感光材料にも適用できる。

(実施例)

以下に、実施例をもつて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー感光材料を作製した。

第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀 0.15g/m²
ゼラチン 0.6g/m²

第2層：中間層

2,5-ジ-1-メチルハ
イドロキノン 0.2g/m²
ゼラチン 0.3g/m²

第3層：銀・赤感乳剤層

灰化銀乳剤(灰化銀:5モル%)
銀錯塩 1.6g/m²
増感色素I 1モルに於いて
4.5X10⁻⁴モル

増染色素Ⅱ・・・個ノモルに対して 1.3×10 ⁻⁴ モル	カブラー-E X-1・個ノモルに対して 0.0016モル
カブラー-E X-1・個ノモルに対して 0.03モル	ゼラチン 1.39/モル
カブラー-E X-2・個ノモルに対して 0.003モル	第4層：中間層 第2層と同じ
カブラー-E X-7・個ノモルに対して 0.003モル	第6層：第1除膜乳剤層 灰乳化銀乳剤(灰化値：6モル%)・・・ 銀微布量 1.39/モル
ゼラチン 1.39/モル	増染色素Ⅱ・・・個ノモルに対して 5×10 ⁻⁴ モル
第6層：第2除膜乳剤層 灰乳化銀乳剤(灰化値：10モル%)・・・ 銀微布量 1.39/モル	増染色素Ⅱ・・・個ノモルに対して 3×10 ⁻⁴ モル
増染色素Ⅰ・・・個ノモルに対して 3×10 ⁻⁴ モル	カブラー-E X-6・個ノモルに対して 0.03モル
増染色素Ⅱ・・・個ノモルに対して 1×10 ⁻⁴ モル	カブラー-E X-7・個ノモルに対して 0.008モル
カブラー-E X-1・個ノモルに対して 0.003モル	カブラー(固)・・・個ノモルに対して 0.003モル
カブラー-E X-3・個ノモルに対して 0.03モル	ゼラチン 1.39/モル
	第7層：第2除膜乳剤層 灰乳化銀乳剤(灰化値：8モル%)・・・ 銀微布量 1.39/モル
増染色素Ⅱ・・・個ノモルに対して 3×10 ⁻⁴ モル	カブラー-E X-10・個ノモルに対して 0.010モル
増染色素Ⅱ・・・個ノモルに対して 1.3×10 ⁻⁴ モル	ゼラチン 1.39/モル
カブラー-E X-7・個ノモルに対して 0.017モル	第10層：第3官能乳剤層 灰乳化銀(灰化値：6モル%)・・・ 銀微布量 0.69/モル
カブラー-E X-6・個ノモルに対して 0.003モル	カブラー-E X-8・個ノモルに対して 0.06モル
ゼラチン 1.09/モル	ゼラチン 0.79/モル
第8層：イエローフィクサー層 灰色コロイド銀 0.079/モル	第11層：第1保膜層 灰乳化銀(灰化値：6モル%)、平均粒径0.07 μ・・・銀微布量 0.39/モル
エ.エー.ジー.イー.オー.グ.タル ハイドロキノン 0.029/モル	紫外線吸収剤U V-1 0.39/モル
ゼラチン 0.29/モル	ゼラチン 1.09/モル
第9層：第1官能乳剤層 灰乳化銀乳剤(灰化値：6モル%)・・・ 銀微布量 0.79/モル	第12層：第2保膜層 ポリメタクリレート粒子 (直径約1.3μ) 0.029/モル
カブラー-E X-8・個ノモルに対して	ゼラチン 0.89/モル
	各層に以上記述層物の他に、ゼラチン硬化剤H

一ノ界面活性剤を添加した。以上の如くして作製した試料を試料101とした。

試料102～109の作製

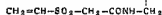
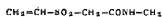
試料101の低添添性乳剤層のカプラー等を表一ノように変化した以外試料101と同様にして作製した。

試料101～109の試料を白光でワエツシ露光をし、後述の処置をしたところ低添同等の感度、現像のものが得られた。これらの試料の添添層の鮮明度を供用のMTF値を用いて評価した。

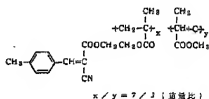
表一からわかるように、感光材料の感度および増感を含むために本発明では主カプラーの添加量を下げ、DII化合物の添加量を増加することが必要であつた。その結果としてMTF値は向上しており、これは本発明のDII化合物とマゼンタカプラーの組合せが鮮明度の改良に有効で、かつ感度等の原価が高い原料の低立てに有効であることを示している。

使用した化合物の構造式は以下の通りである。

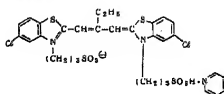
H-1



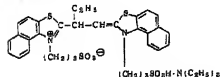
U-1



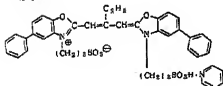
増感色素I



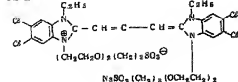
増感色素II



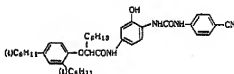
増感色素III



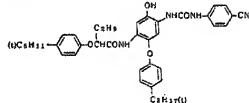
増感色素IV



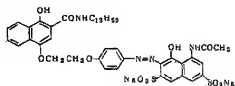
カプラー-EX-1



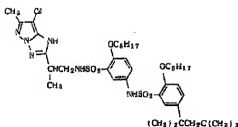
EX-2



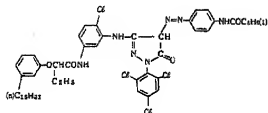
EX-3



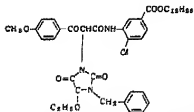
EX-4 (特開平1-164943の例示化合物(1))



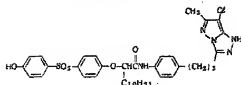
EX-5



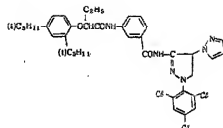
EX-6



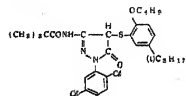
EX-7 (特開平1-164943の例示化合物(2))



EX-8

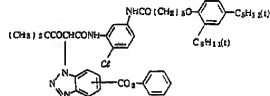


EX-9



ここに(C₆H₅)₂N, (CH₃)₂CCH₂C(CH₃)₂-
を挿入す。

EX-10



下記の結晶工法に従って、 25°C で再結晶を行なった。

カラー現像	3分10秒
洗	4分30秒
水	2分10秒
短	4分30秒
水	3分10秒
定	1分00秒

各工法に用いた結晶組成は下記の通りであつた。

カラー現像液

ジエチレントリアミン五酢酸 1.0%

1-ヒドロキシエチルピペリン-1,

ノージホスホン酸	1.0g	定規板	
亜硫酸ナトリウム	4.0g	エチレンジアミン四酢酸二ナト	
炭酸カリウム	10.0g	リウム塩	1.0g
臭化カリウム	1.4g	亜硫酸ナトリウム	4.0g
炭化カリウム	1.3g	チオ硫酸アンモニウム水溶液	
ヒドロキシアミン硫酸塩	3.4g	(70%)	17.0g
4-(N-エチル-N-β-ヒ		重炭酸ナトリウム	4.6g
ドロキシエチルアミノ)-3		水を加えて	1.0g
メチルアニリン硫酸塩	4.3g		pH 5.6
水を加えて	1.0g	安規板	
pH 10.0		ホルマリン(40%)	3.0g
漂白液		ポリオキシエチレン-α-モノ	
エチレンジアミン四酢酸二鉄		(ニルフェニルエーテル	
アンモニウム塩	100.0g	(平均重合度40)	0.3g
エチレンジアミン四酢酸二ナト		水を加えて	1.0g
リウム塩	10.0g	得られた試料について100当り3.2本の硫酸紙	
臭化アンモニウム	10.0g	のMTF値を測定した。結果を例-1に示す。	
硝酸アンモニウム	10.0g		
水を加えて	1.0g		
pH 4.0			

例1

試料名	第1感感性層のDIR化合物		第2感感性層の主成分		感感性層のMTF値 (2.5本/mmでの値)
	化合物名	添加量	化合物名	添加量	
101 (比較例)	8	1.0	EX-6	1.0	0.64
102 (比較例)	8	1.0	EX-7	1.1	0.63
103 (本発明)	8	2.5	62	0.8	0.69
104 (本発明)	9	1.3	69	0.9	0.67
105 (本発明)	10	2.0	72	0.8	0.68
106 (本発明)	11	1.5	75	0.8	0.67
107 (本発明)	13	2.5	83	0.8	0.69
108 (本発明)	8	1.5	97	0.9	0.66
109 (本発明)	47	1.0	103	0.8	0.67

実施例2

下塗り層を施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー原材材料である試料201を形成した。

(感光層の組成)

前者炭化ハロゲン化銀およびコロイド銀については μm^2 単位で表した量を、またカプラー、増感剤およびゼラチンについては μm^2 単位で表した量を、また増感色剤については同一層内のハロゲン化銀1モルあたりのモル数で示した。

第1層 (ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	・・・0.3
ゼラチン	・・・0.3
ExM-7	・・・0.05
UV-1	・・・0.03
UV-2	・・・0.06
UV-3	・・・0.06
Solv-1	・・・0.15
Solv-2	・・・0.15
Solv-3	・・・0.05

ExC-2	・・・0.30
ExC-3	・・・0.03
ExC-4	・・・0.12
ExC-5	・・・0.01

第4層 (高感度赤色乳剤層)

炭素化銀乳剤 (AgI 5モル%, コアセル比 1:1) の内部高AgI型、球相直径0.7 μm 、球相直径の実際の係数1.2%、板状粒子、直径/厚み比5.0)

散布銀量	・・・0.7
ゼラチン	・・・1.0
ExS-1	・・・ 3×10^{-4}
ExS-2	・・・ 2.3×10^{-5}
ExC-6	・・・0.11
ExC-7	・・・0.03
ExC-8	・・・0.03
Solv-1	・・・0.03
Solv-2	・・・0.03

第5層 (中間層)

ゼラチン	・・・0.3
------	--------

第2層 (中間層)

ゼラチン	・・・1.0
UV-1	・・・0.03
ExC-4	・・・0.03
ExP-1	・・・0.004
Solv-1	・・・0.1
Solv-2	・・・0.1

第3層 (低感度赤色乳剤層)

炭素化銀乳剤 (AgI 4モル%, 均一AgI型、球相直径0.5 μm 、球相直径の実際の係数1.0%、板状粒子、直径/厚み比3.0)

散布銀量	・・・1.3
炭素化銀乳剤 (AgI 3モル%, 均一AgI型、球相直径0.5 μm 、球相直径の実際の係数1.5%、球状粒子、直径/厚み比1.0)	
散布銀量	・・・0.6
ゼラチン	・・・1.0
ExS-1	・・・ 4×10^{-4}
ExS-2	・・・ 5×10^{-5}
ExC-1	・・・0.03

Cd-1	・・・0.1
Solv-1	・・・0.03

第4層 (低感度緑色乳剤層)

炭素化銀乳剤 (AgI 4モル%, コアセル比 1:1) の表面高AgI型、球相直径0.5 μm 、球相直径の実際の係数1.2%、板状粒子、直径/厚み比4.0)

散布銀量	・・・0.33
炭素化銀乳剤 (AgI 3モル%, 均一AgI型、球相直径0.5 μm 、球相直径の実際の係数1.5%、球状粒子、直径/厚み比1.0)	
散布銀量	・・・0.20
ゼラチン	・・・1.0
ExS-3	・・・ 3×10^{-4}
ExS-4	・・・ 3×10^{-4}
ExS-5	・・・ 1×10^{-4}
ExM-8	・・・0.05
ExM-9	・・・0.07
ExM-10	・・・0.02
ExM-11	・・・0.03

Solvent	・・・ 0.3
Solvent	・・・ 0.05
第7層 (高粘度降膜乳剤層)	
炭素化微乳剤 (AgI 4モル分、コreshell 比 1:3 の内高 AgI 量、球相当量 0.7μ、球相当量の炭素係数 20%、板状粒子、直径/厚み比 2.0)	
塗布量	・・・ 0.8
セラテン	・・・ 0.3
ExS-3	・・・ 3X/0-4
ExS-6	・・・ 3X/0-4
ExS-5	・・・ 1X/0-4
ExM-8	・・・ 0.13
ExM-9	・・・ 0.02
ExY-1	・・・ 0.03
ExC-2	・・・ 0.03
ExM-14	・・・ 0.01
Solvent	・・・ 0.2
Solvent	・・・ 0.01
第8層 (中間層)	

セラテン	・・・ 0.3
Cpd-1	・・・ 0.05
Solvent	・・・ 0.02
第9層 (赤色層に対する富層増色のドナー層)	
炭素化微乳剤 (AgI 5モル分、コreshell 比 2:1 の内高 AgI 量、球相当量 1.0μ、球相当量の炭素係数 15%、板状粒子、直径/厚み比 1.0)	
塗布量	・・・ 0.35
炭素化微乳剤 (AgI 5モル分、コreshell 比 1:1 の内高 AgI 量、球相当量 0.4μ、球相当量の炭素係数 20%、板状粒子、直径/厚み比 1.0)	
塗布量	・・・ 0.20
セラテン	・・・ 0.3
ExS-3	・・・ 3X/0-4
カラー (8)	・・・ 0.1
ExM-12	・・・ 0.03
ExM-16	・・・ 0.10
Solvent	・・・ 0.20
第10層 (イエローフィルター層)	
黄色コロイド顔	・・・ 0.05
セラテン	・・・ 0.3
Cpd-2	・・・ 0.13
Solvent	・・・ 0.13
Cpd-1	・・・ 0.10
第11層 (低粘度降膜乳剤層)	
炭素化微乳剤 (AgI 4.5モル分、均一 AgI 量、球相当量 0.7μ、球相当量の炭素係数 15%、板状粒子、直径/厚み比 7.0)	
塗布量	・・・ 0.3
炭素化微乳剤 (AgI 3モル分、均一 AgI 量、球相当量 0.3μ、球相当量の炭素係数 25%、板状粒子、直径/厚み比 7.0)	
塗布量	・・・ 0.15
セラテン	・・・ 1.6
ExS-6	・・・ 3X/0-4
ExC-16	・・・ 0.03
ExC-2	・・・ 0.10
ExC-3	・・・ 0.03

ExY-13	・・・ 0.07
ExY-15	・・・ 1.0
Solvent	・・・ 0.30
第12層 (高粘度降膜乳剤層)	
炭素化微乳剤 (AgI 10モル分、内高 AgI 量、球相当量 1.0μ、球相当量の炭素係数 35%、多量板状粒子、直径/厚み比 2.0)	
塗布量	・・・ 0.5
セラテン	・・・ 0.3
ExS-6	・・・ 1X/0-4
ExY-15	・・・ 0.20
ExY-15	・・・ 0.01
Solvent	・・・ 0.10
第13層 (膜/保護層)	
セラテン	・・・ 0.8
UV-4	・・・ 0.1
UV-5	・・・ 0.15
Solvent	・・・ 0.01
Solvent	・・・ 0.01

第1層(第2保護層)

顆粒状乳化剤

(A₂I₂モノ₆、均-A₂I₂型、疎相差性
0.07μ) . . . 0.5

セラテン . . . 0.45

ポリメチルメタクリレート粒子

直径1.5μ . . . 0.2

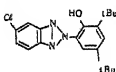
H-1 . . . 0.4

Cpd-5 . . . 0.5

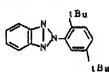
Cpd-6 . . . 0.5

各層には上記の成分の他に乳剤の安定化剤Cpd-3(0.04g/m²)界面活性剤Cpd-4(0.02g/m²)を重合助剤として添加した。

UV-1



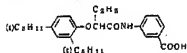
UV-2



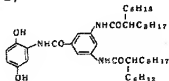
Sol-3



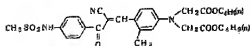
Sol-4



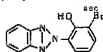
Cpd-1



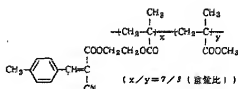
Cpd-2



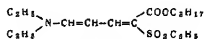
UV-3



UV-4



UV-5



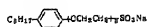
Sol-1 リン酸トリブチル

Sol-2 フタル酸ジブチル

Cpd-3



Cpd-4



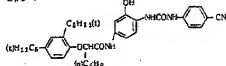
Cpd-5



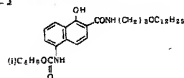
Cpd-6



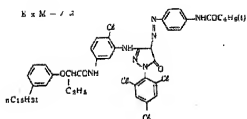
ExC-1



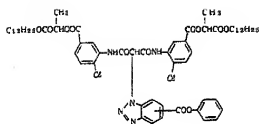
ExC-2



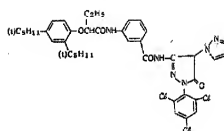
Ex M-1



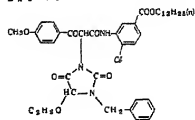
Ex Y-1



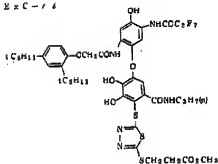
Ex M-2



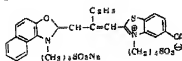
Ex Y-2



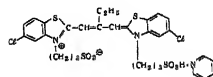
Ex C-6



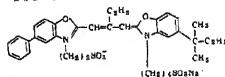
Ex B-1



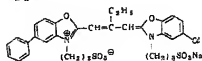
Ex B-2

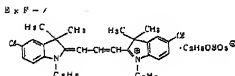
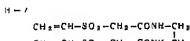
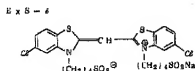
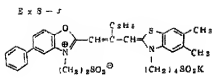


Ex B-3



Ex B-4





尚、上記諸品における、暴白定着液の水洗工程への特記は、3%市の感光材料1m張を塗り2秒であった。

次に、結晶性の組成を記す。

(黄色乳版紙)

	母 液例	補充液例
ジエチレントリアミン	1.0	1.1
五醇級		
ノニドコキシエチリ	3.0	3.2
ブレン-1, 1-エホ		
スホソ級		
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.4	0.7
ヨウ化カリウム	1.35g	—
ヒドロキシルアミン酸	2.4	3.8
酸塩		
α-N-エチル-N	4.5	5.5
β-ヒドロキシエ		
チルアミノ-1-3-		

試料203〜209の作製

試料201の第6層、第7層に添加したE x M-8を実施例1の試料101〜109で用いたマゼンタカプラーにかきかえ、第9層のD I Rカプラー(8)を同様にかきかえた以外試料201と同様に作製した。

以上の如くして得た試料201〜209を露光した。富士写真フイルム開発カラーネガプロセッサーP P-350を用いて下記記載の方法で、露光の暴白補充量がその暴白タンク容量の1倍になるまでそれぞれ処理した。

例一 処理方法

工程	処理時間	処理温度	補充量	タンク容量
黄色乳版紙	3分15秒	38°C	4.5ml	10.8
露光	1分00秒	38°C	3.0ml	4.8
暴白定着	3分15秒	38°C	3.0ml	10.8
水洗 (I)	40秒	38°C	(2)から同位処理方式。	4.8
水洗 (II)	1分00秒	38°C	3.0ml	4.8
安定	40秒	38°C	3.0ml	4.8
乾燥	1分15秒	35°C		
補充量は2.5ml市ノ規格を基準				

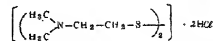
メチルアミン酸塩

塩

水を加えて	1.08	1.08
pH	10.03	10.10

(暴白紙) 母液、補充液共通(単位g)

エチレンジアミン四酢酸	120.0
二級アンモニウム二水塩	
エチレンジアミン四酢酸二	10.0
ナトリウム塩	
臭化アンモニウム	100.0
硝酸アンモニウム	10.0
暴白促進剤	0.003ml



アンモニア水(27%)	15.0ml
水を加えて	1.08
pH	4.3

(暴白定着液) 母液、補充液共通(単位g)

エチレンジアミン四酢酸	30.0
-------------	------

二族アンモニウム二水道
 エチレンジアミン四酢酸二 3.0
 ナトリウム塩
 亜硫酸ナトリウム 12.0
 テオバ酸アンモニウム水酸 240.00g
 塩 (7.0g)
 アンモニウム水 (275g) 4.00g
 水を加えて 1.0g
 pH 7.2

(水洗水) 母液、補充液共通
 水道水にH型強酸性カチオン交換樹脂(ローマ
 アンドハース社製アンパーライトIR-200B)
 と、OH型アミノ交換樹脂(両アンパーライト
 IR-600)を充填した柱床式カラムに造水し
 てカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を300
 /g以下に調整し、続いて二酸化イソシアヌール
 酸ナトリウム300mg/gと硫酸ナトリウム150
 mg/gを添加した。

この媒のpHは6.5-7.5の範囲にあつた。
 (安定液) 母液、補充液共通(単位g)

ホルマリン(375g) 1.00g
 ポリオキシエチレン-p-
 モノ/ニルフェニルエー
 テル(平均重合度10)
 エチレンジアミン四酢酸二
 ナトリウム塩
 水を加えて 1.0g
 pH 3.0-5.0

以上のランニング処理後、実施例1と同様に
 MTFチャートを露光、現像してMTF値を評価
 した。その結果、実施例1と同様に結果が得られ
 た。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

手続補正書

昭和42年5月10日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和42年特願第222213号
 2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー感光感光材料
 3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県横浜市神奈川区210番地
 名 称 (520)富士写真フイルム株式会社
 代表者 大 西 実

連絡先 〒108 東京都港区西麻布2丁目20番9号

富士写真フイルム株式会社 東京本社
 電話 (408) 2557

特 許 庁
 83.5.21
 特 許 第 222213 号

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳述を説明」
 の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳述を説明」の項の記載を下
 記の通り補正する。

1) 第42頁1行目の

「もとで。」を

「もので、」

と補正する。

2) 第43頁1行目の

「 $-CH_2CH_2-$ 」を「 $-CH_2CH_2-$ 、」

と補正する。

3) 第43頁2行目の

「(I)または(II)」を

「(I)または(II)」

と補正する。

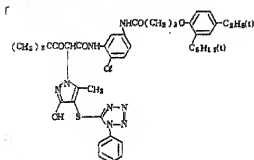
4) 第62頁の行目の

「(II)および(III)」を

「(II)または(III)」

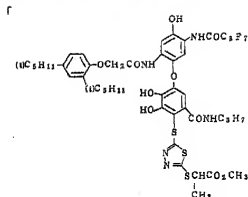
と修正する。

5) 第77頁の化合物(17)の構造式を



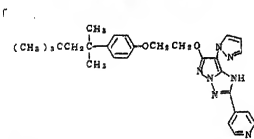
と修正する。

6) 第76頁の化合物(24)の構造式を



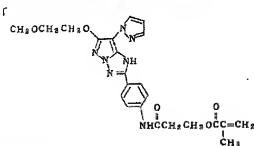
と修正する。

7) 第100頁の化合物(64)の構造式を



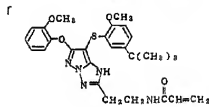
と修正する。

8) 第100頁の化合物(66)の構造式を



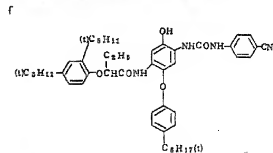
と修正する。

9) 第100頁の化合物(67)の構造式を



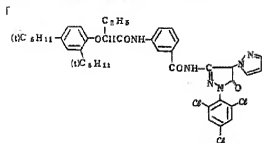
と修正する。

10) 第100頁の化合物(68)の構造式を



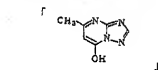
と修正する。

11) 図173頁の化合物X-4の構造式を



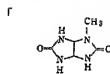
と修正する。

12) 図170頁の化合物Cp d-3の構造式を



と修正する。

13) 図170頁の化合物Cp d-3の構造式を



と修正する。

14) 図180頁3行目の

「原料101」を

「原料102」

と修正する。